



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-115497

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECEIVED

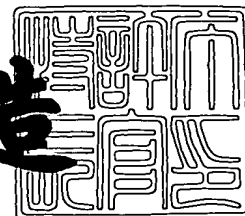
OCT 03 2001

TC 1700

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3047364

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-34708

【提出日】 平成12年 4月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 佐藤 健一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 青合 利明

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108589

 【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

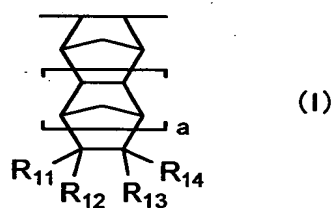
【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

【特許請求の範囲】

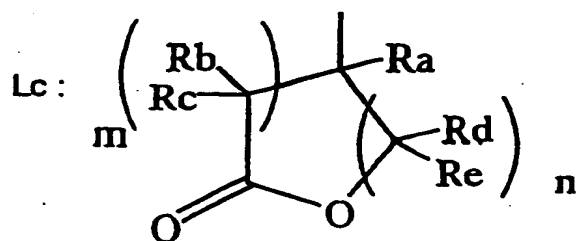
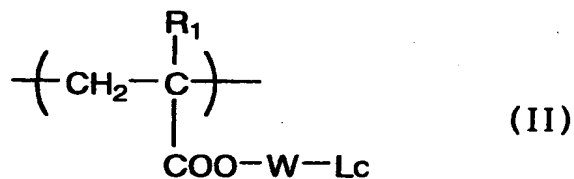
【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で示される繰り返し構造単位および下記一般式 (II) で示される繰り返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



【化2】



一般式 (I) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。 a は 0 または 1 である。

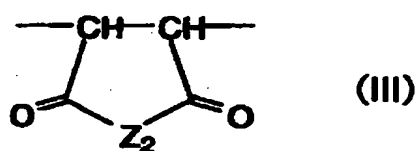
一般式 (II) 中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。

W は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

R a, R b, R c, R d, R e は各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。m, n は各々独立に 0 ～ 3 の整数を表し、m + n は、2 以上 6 以下である。

【請求項 2】 上記 (A) 樹脂が更に下記一般式 (III) で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化 3】



式 (III) 中：

Z₂ は、-O- 又は -N (R₃) - を表す。ここで R₃ は、水素原子、水酸基又は -O S O₂ - R₄ を表す。R₄ は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

【請求項 3】 更に (C) 有機塩基性化合物、(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、露光マージン及びエッジラフネスが良好なポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I 等の半導体基板の製造においてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要と

されるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光（XeCl、KrF、ArF等）を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】

一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない（メタ）アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。

例えば特開平7-199467号、同7-252324号等がある。中でも特開平6-289615号ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0005】

さらに特開平7-234511号ではアクリル酸エステルやフマル酸エステルを繰り返し構造単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性等が不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

【0006】

更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。

特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【0007】

また、特開平9-90637号、同10-207069号、同10-274852号公報には、特定ラクトン構造を有する酸分解性樹脂を含むレジスト組成物が記載されている。

【0008】

また、露光放射の波長が従来の紫外（UV）あるいは深UV領域（すなわち、約240nm～約370nm）にあるようなデバイス製造のためのリソグラフィプロセスでは、エチレン系あるいは芳香族の不飽和性を有するポリマー（重合体）を含むレジスト材料が一般に使用される。

しかし、このようなレジスト材料は、露光放射が193nmのプロセスには不適當であることが多い。その理由は、炭素-炭素二重結合がこの波長の放射を吸収するためである。その結果、露光放射の波長が248nm以上であるようなリソグラフィプロセスで使用されているレジスト材料は一般に、波長193nmの露光放射を使用するプロセスでは用いられない。

0.18 μ m及び0.13 μ mのデザインルールを用いたデバイスを製造するリソグラフィプロセスは露光放射として波長193nmの光を使用することが多いため、エチレン系不飽和性をあまり含まないレジストポリマーが所望される。

特開平10-10739号及び特開平10-307401号では、波長193nmに対する透明性は改善されているものの、必ずしも高感度とは言えず0.13 μ m以降のリソグラフィを考えた場合には解像力が不足している。

【0009】

ArF露光用の化学増幅系フォトリソレジストにおいて、上記のように酸分解性基を含有する樹脂が種々検討されてきたが、未だレジストパターンのエッジにラフ

ネス（凹凸）を生じるという問題が存在した。

ここで、エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上からみたときにエッジが凸凹して見えることをいう。

更に、露光マージンにおいても改善の余地があった。ここで露光マージンとは、露光量が増加すると、それに従って得られるパターンの線幅が増加してしまう現象をいう。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、レジストパターンのエッジラフネスが改善されたポジ型フォトリソグロウ組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、露光マージン（特に孤立ラインの露光マージン）に対する改善効果がある、すなわち露光量を増加させたときの、孤立ラインの線幅変動が小さいポジ型フォトリソグロウ組成物を提供することである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の構造の繰返し構造単位を有する酸分解性樹脂を併用することにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

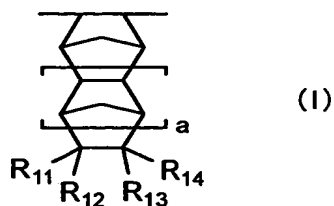
【 0 0 1 2 】

（1）（A）下記一般式（I）で示される繰返し構造単位および下記一般式（II）で示される繰返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、

（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトリソグロウ組成物。

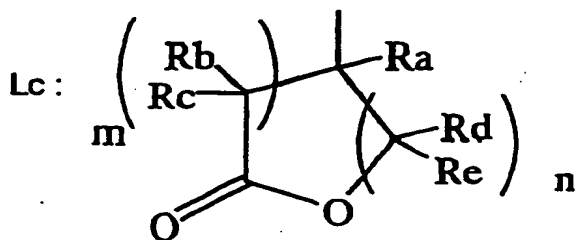
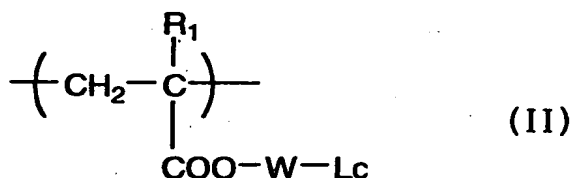
【 0 0 1 3 】

【化 4】



【0014】

【化 5】



【0015】

一般式 (I) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。a は 0 または 1 である。

一般式 (II) 中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。

W は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

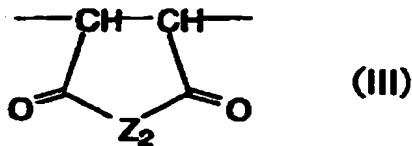
Ra, Rb, Rc, Rd, Re は各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。m, n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

【0016】

(2) 上記 (A) 樹脂が更に下記一般式 (III) で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする前記 (1) に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0017】

【化6】



【0018】

式 (III) 中：

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-OSO_2-R_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0019】

(3) 更に (C) 有機塩基性化合物、(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記 (1) または (2) に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

〔1〕 (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）。

酸分解性樹脂の繰り返し構造単位を示す一般式 (I) において、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。

$R_{11} \sim R_{14}$ のアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。

一般式 (I) 中、 a は0または1である。

【0021】

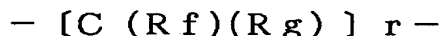
酸分解性樹脂の繰り返し構造単位を示す一般式 (II) 中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。

R_a , R_b , R_c , R_d , R_e は各々独立に、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に 0~3 の整数を表し、 $m+n$ は、2 以上 6 以下である。

$R_a \sim R_e$ の炭素数 1~4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等を挙げることができる。

【0022】

一般式 (II) において、 W のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f , R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1~4 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は 1~10 の整数である。

【0023】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

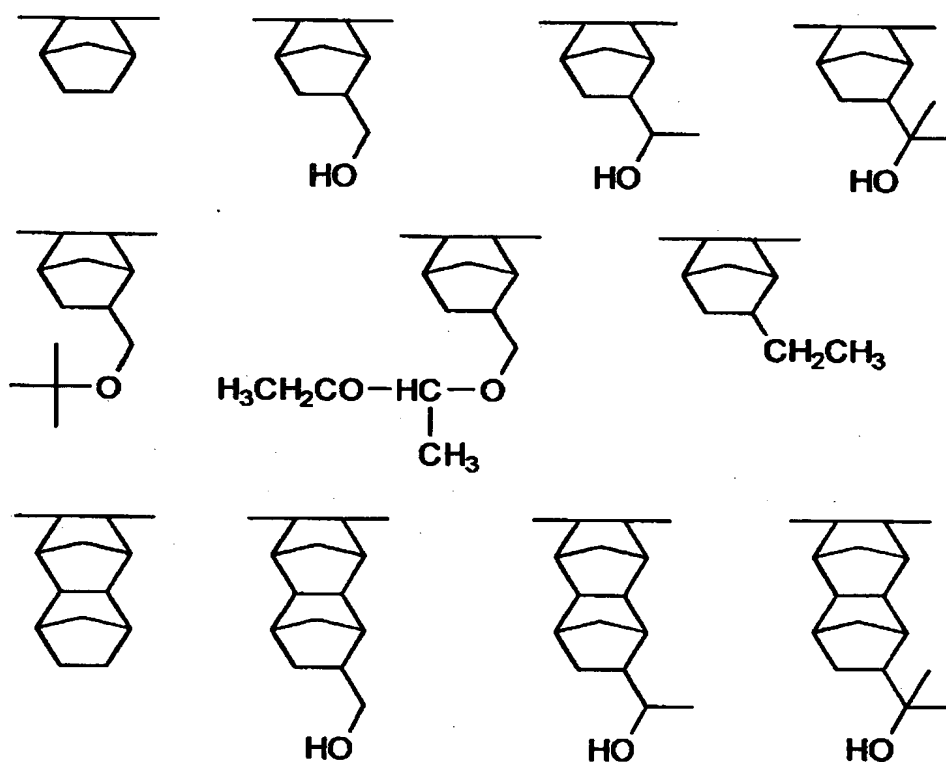
ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、

ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0024】

以下、一般式（I）で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【化7】

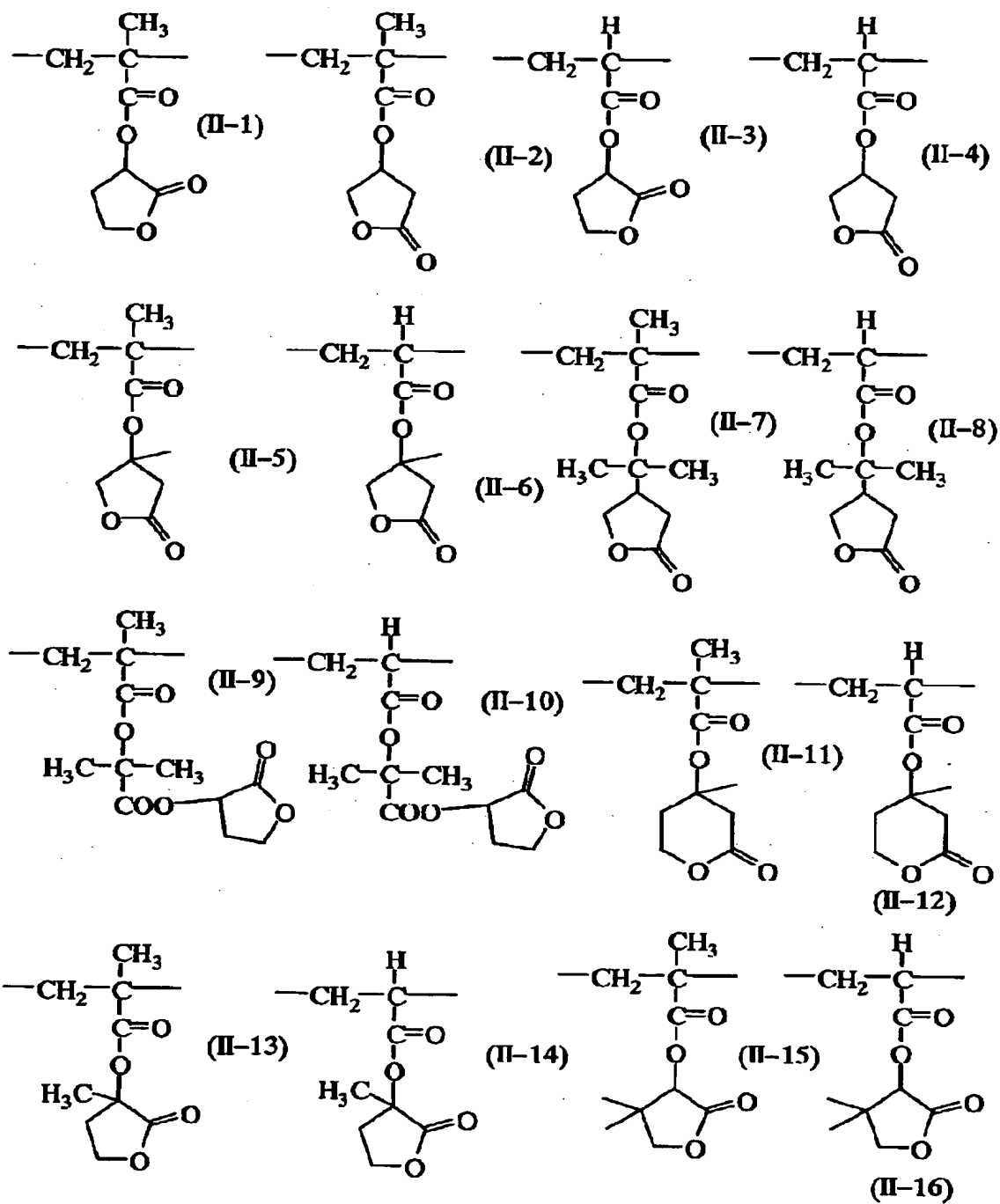


【0025】

以下、一般式（II）で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

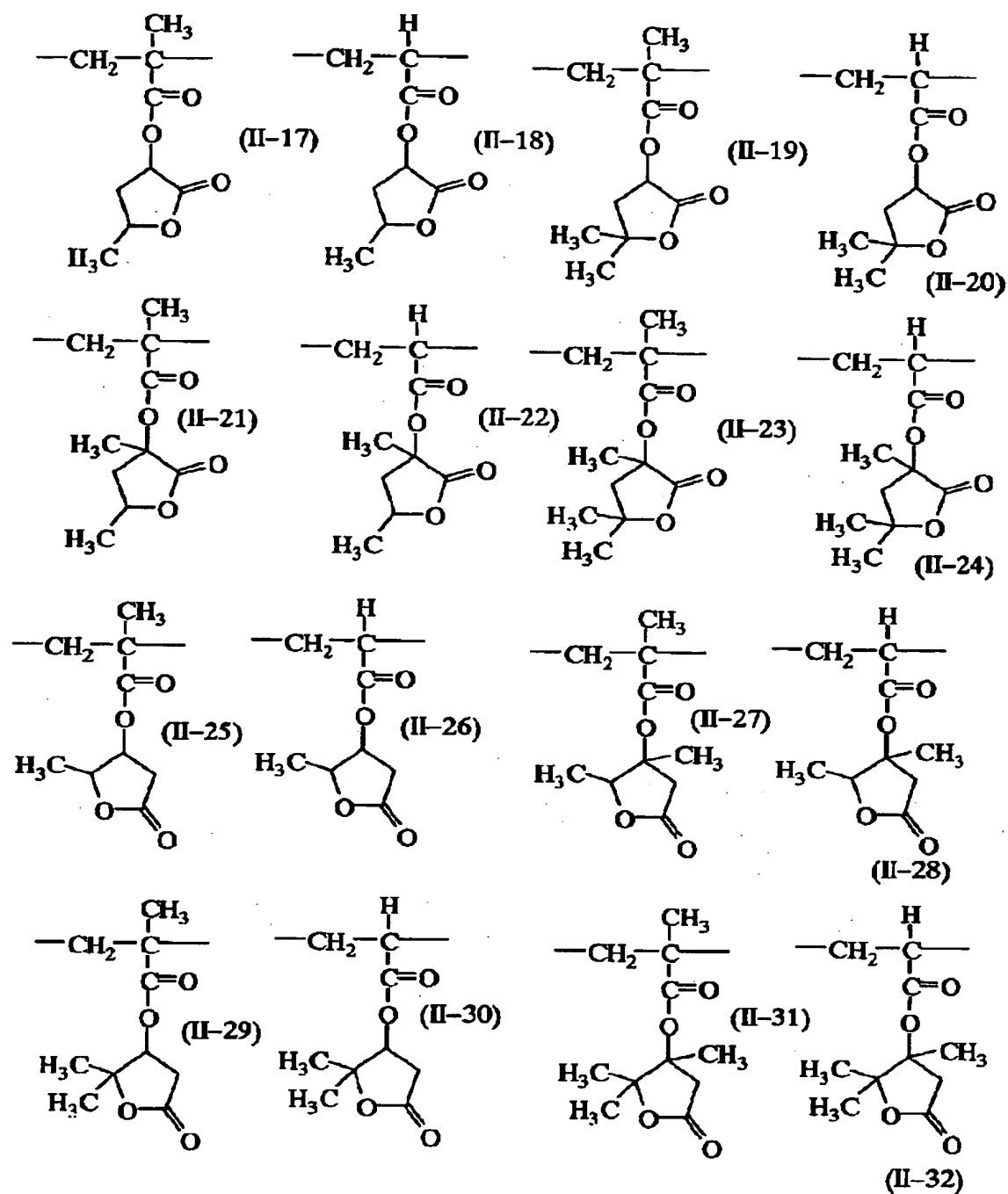
【0026】

【化 8】



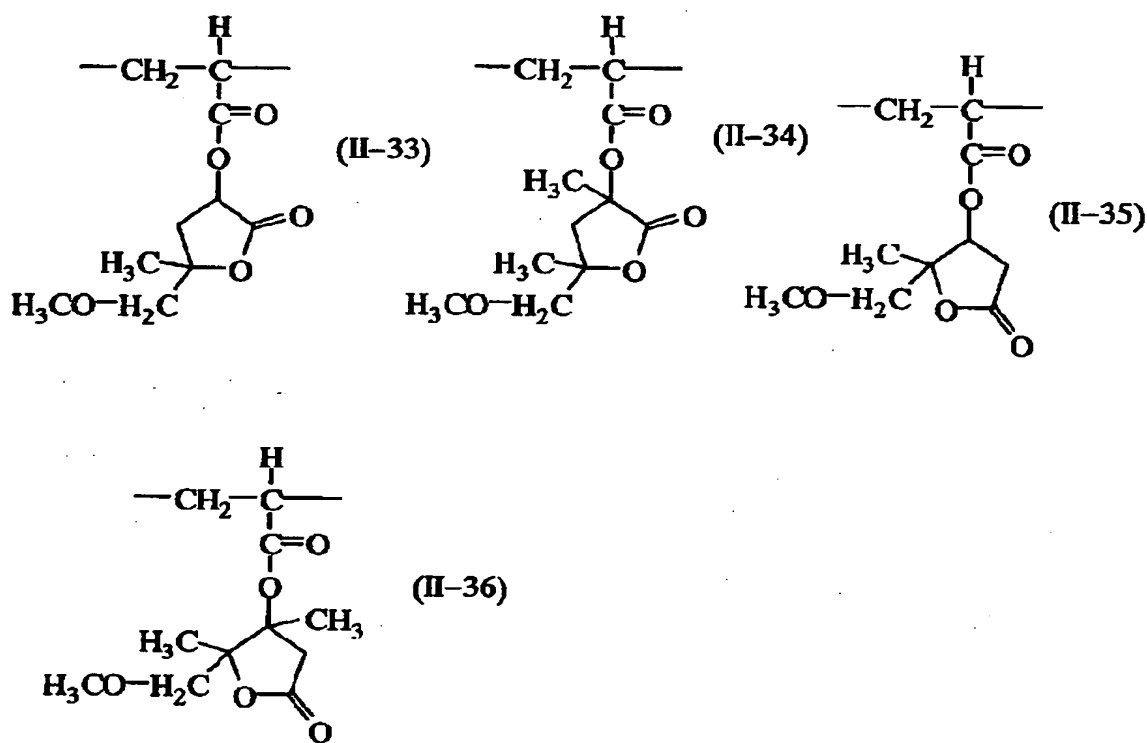
【0027】

【化 9】



【0028】

【化10】



【0029】

上記一般式 (II) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (II-17) ~ (II-36) が好ましい。

更に一般式 (II) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0030】

本発明の (b) 酸分解性樹脂は、更に一般式 (III) で示される繰り返し単位を含有することができる。

【0031】

一般式 (III) において、 Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0032】

上記 R_4 におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分

岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ～ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【 0 0 3 3 】

上記 R_4 におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。

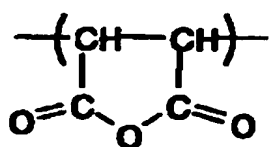
上記 R_4 におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

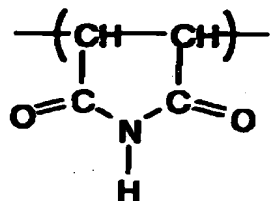
以下、一般式 (III) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

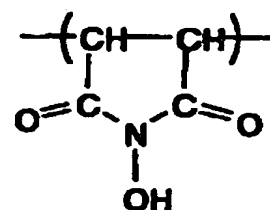
【化 1 1】



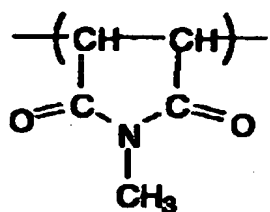
[III-1]



[III-2]



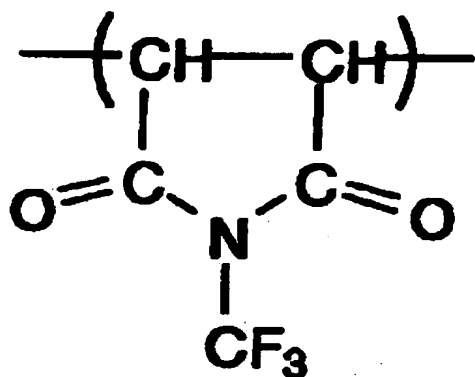
[III-3]



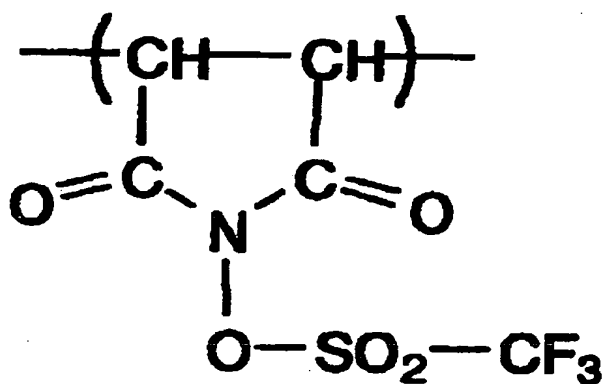
[III-4]

【 0 0 3 6】

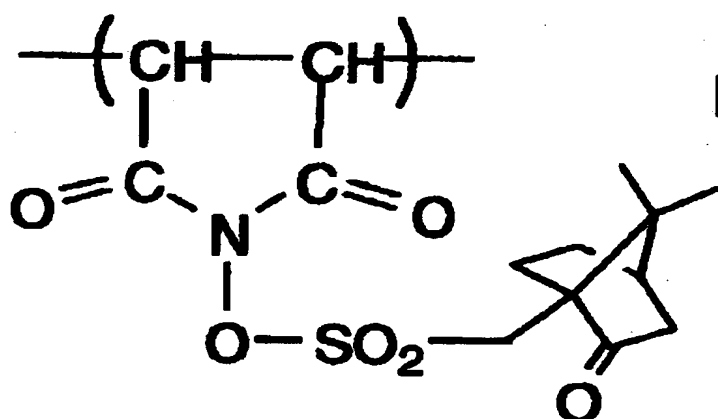
【化12】



[III-5]



[III-6]



[III-7]

【0037】

(A) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様

々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0038】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

【0039】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0040】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－ｔ－オクチル、クロルエチルアクリレート、2－ヒドロキシエチルアクリレート2，2－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0041】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0042】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0043】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0044】

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0045】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2，2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0046】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0047】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0048】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0049】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【 0 0 5 0 】

酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【 0 0 5 1 】

酸分解性樹脂中の一般式 (I) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、25～70モル%が好ましく、より好ましくは28～65モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

また、酸分解性樹脂中、一般式 (II) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、2～50モル%が好ましく、より好ましくは4～45モル%、更に好ましくは6～40モル%である。

酸分解性樹脂中、一般式 (III) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中20～80モル%が好ましく、より好ましくは25～70モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

【 0 0 5 2 】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式 (I) 及び (II) で示される繰り返し構造単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【 0 0 5 3 】

上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均 (Mw : GPC法によるポリスチレン換算値) で、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、より更に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい

範囲に調整される。本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。

【 0 0 5 4 】

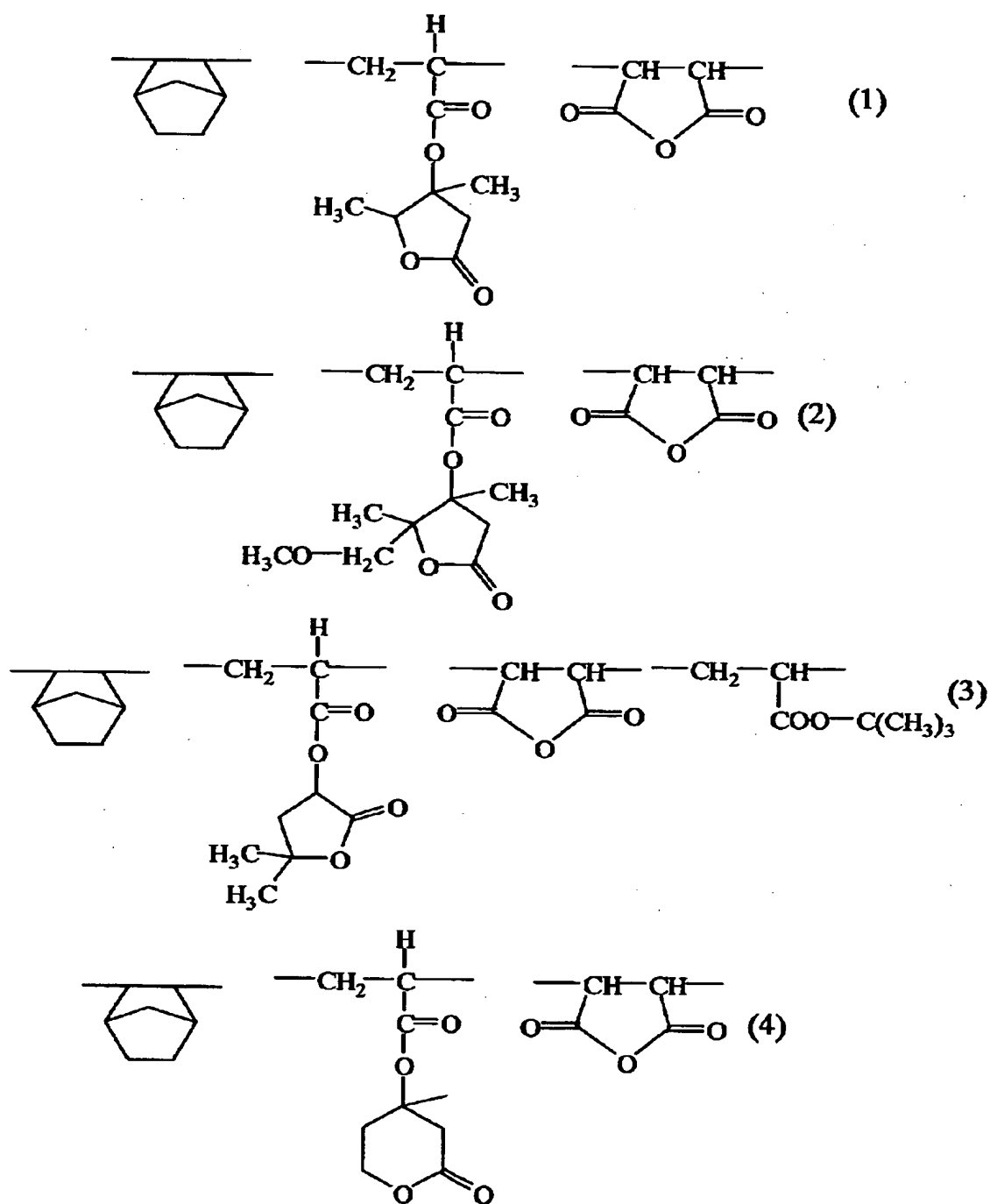
本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の配合量は、全固形分中 4 0 ～ 9 9 . 9 9 重量%が好ましく、より好ましくは 5 0 ～ 9 9 . 9 7 重量%である。

【 0 0 5 5 】

以下に、（A）成分である酸分解性樹脂の繰返し構造単位の組み合わせの好ましい具体例を示す。

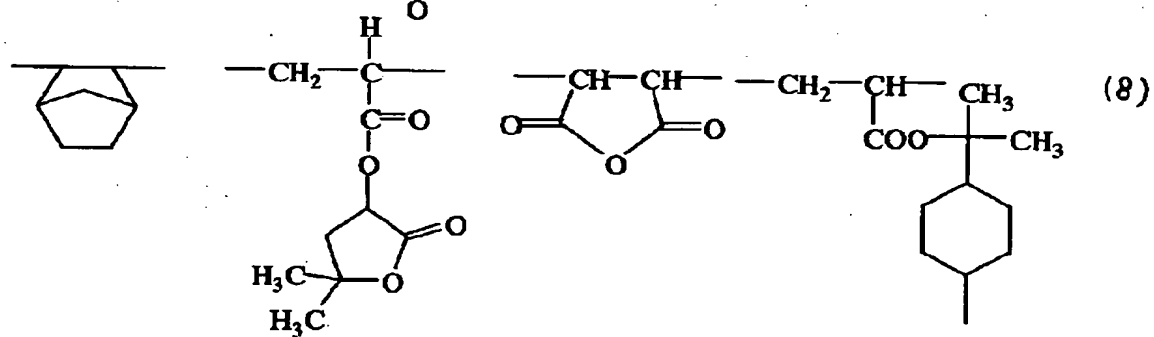
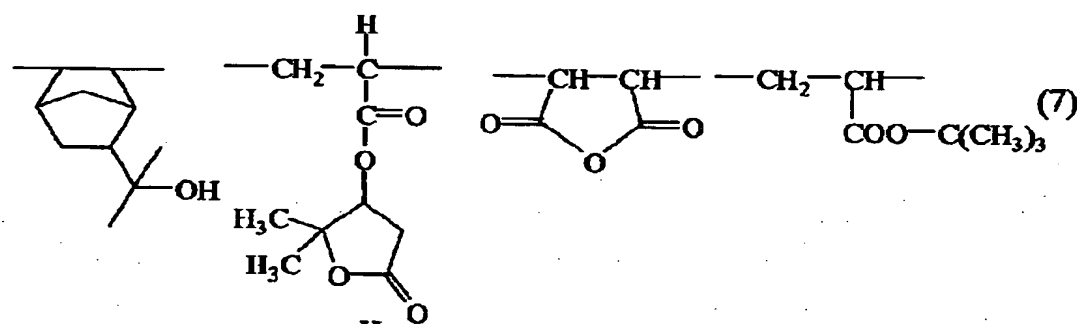
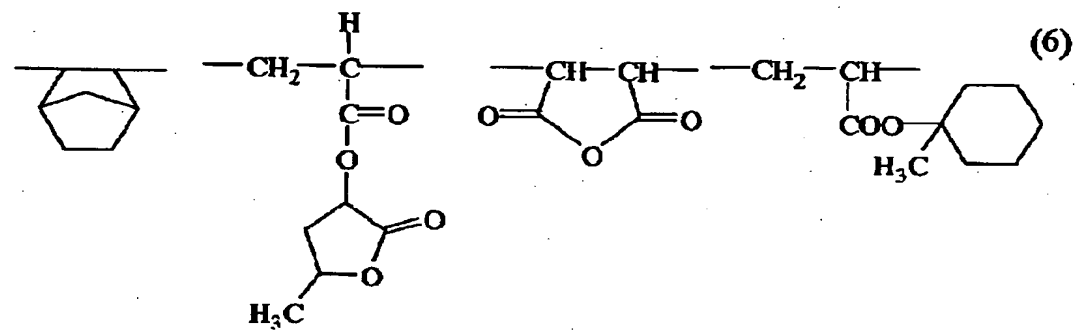
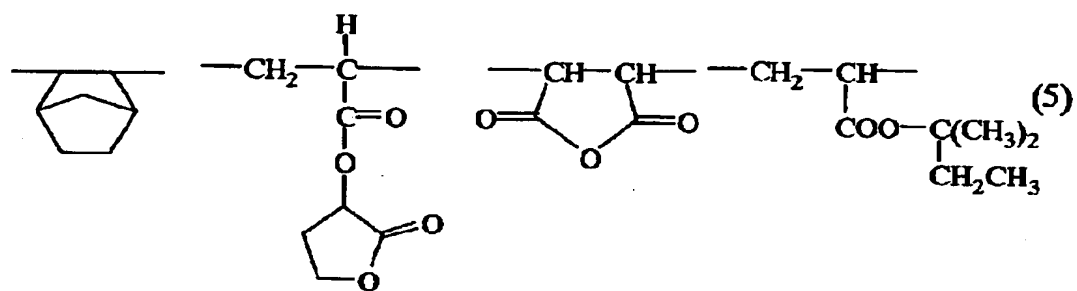
【 0 0 5 6 】

【化 13】



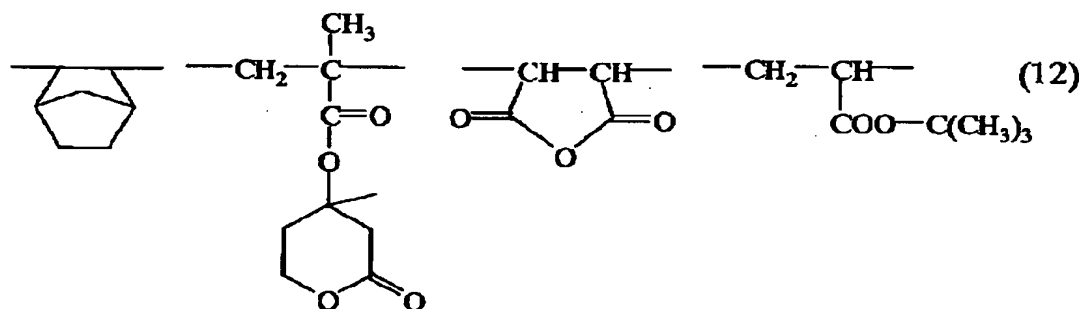
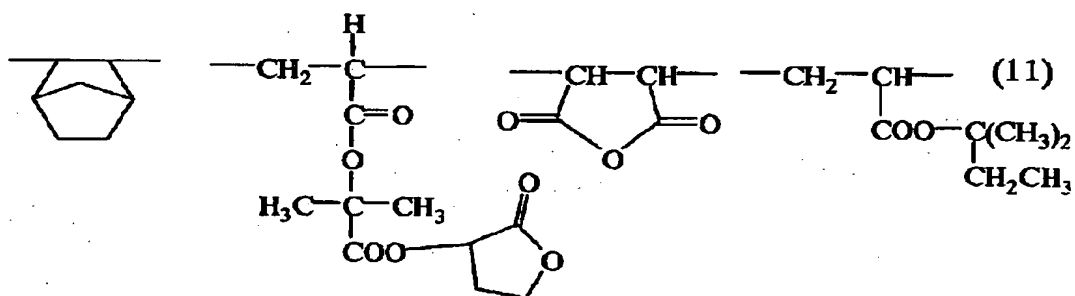
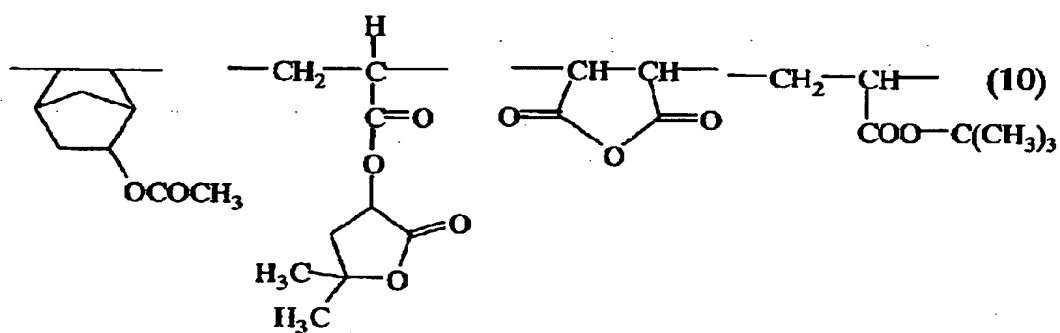
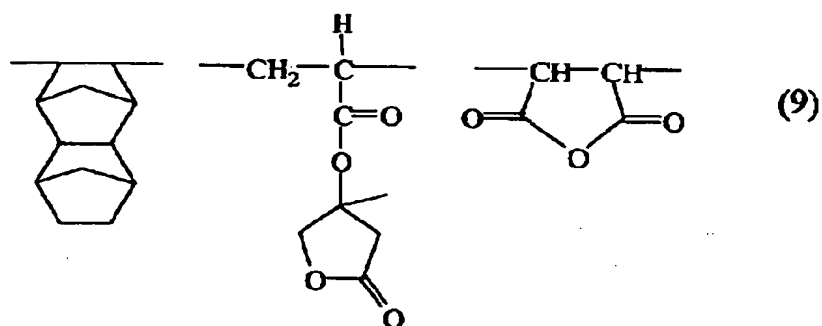
【0057】

【化 14】



【0058】

【化15】



【0059】

〔2〕 (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0060】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化合物、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0061】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

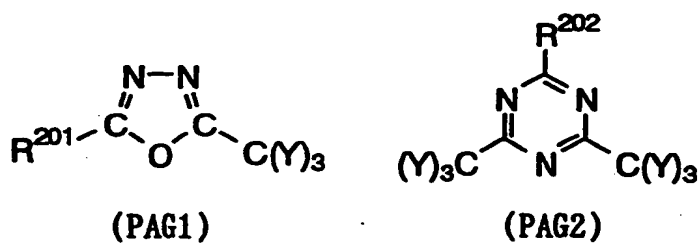
【0062】

上記電子線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0063】

【化 16】



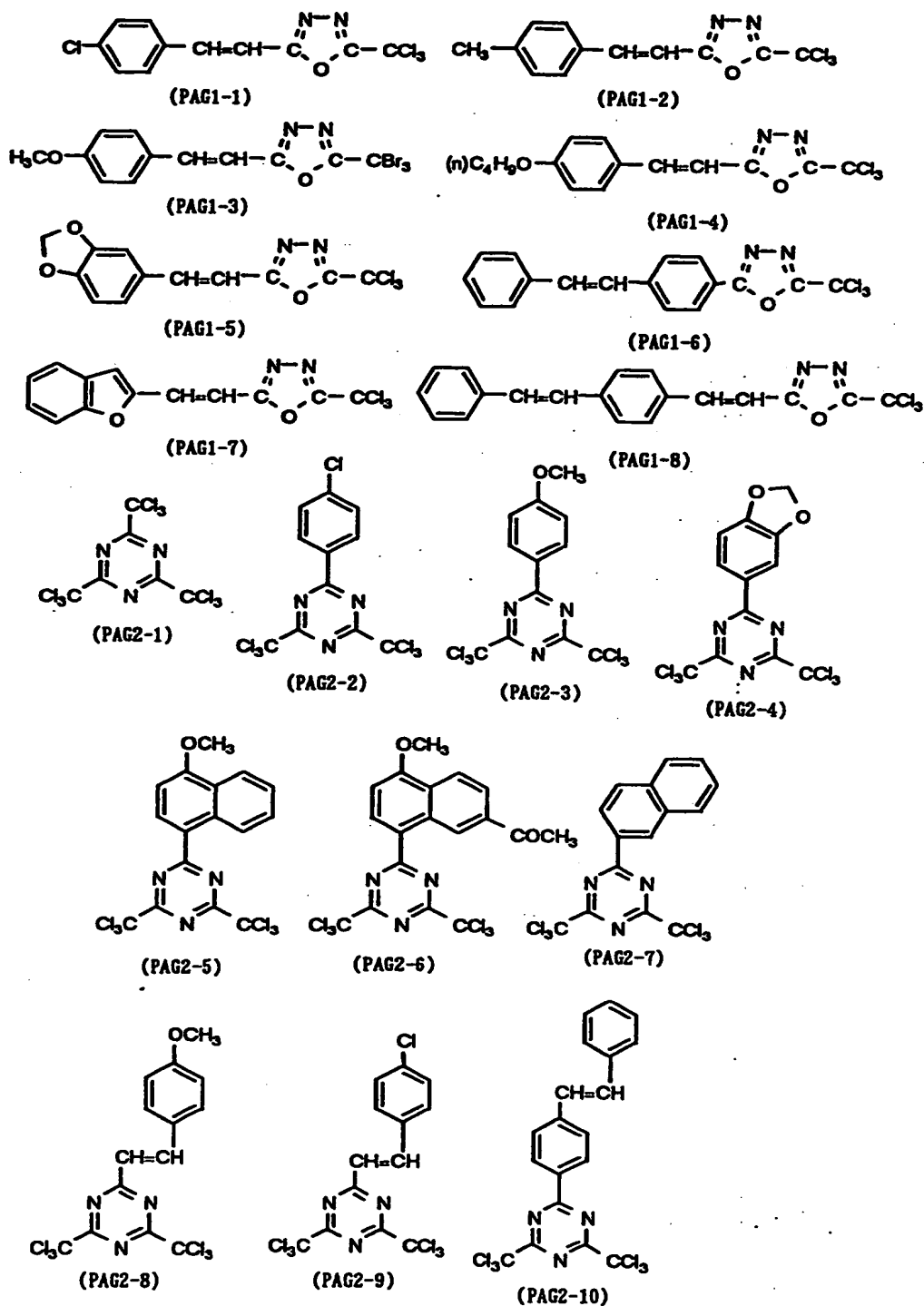
【0064】

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0065】

【化 17】

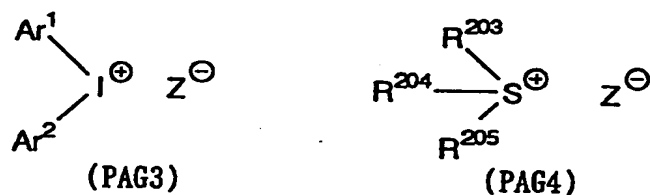


【0066】

(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0067】

【化18】



【0068】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0069】

Z^- は、対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0070】

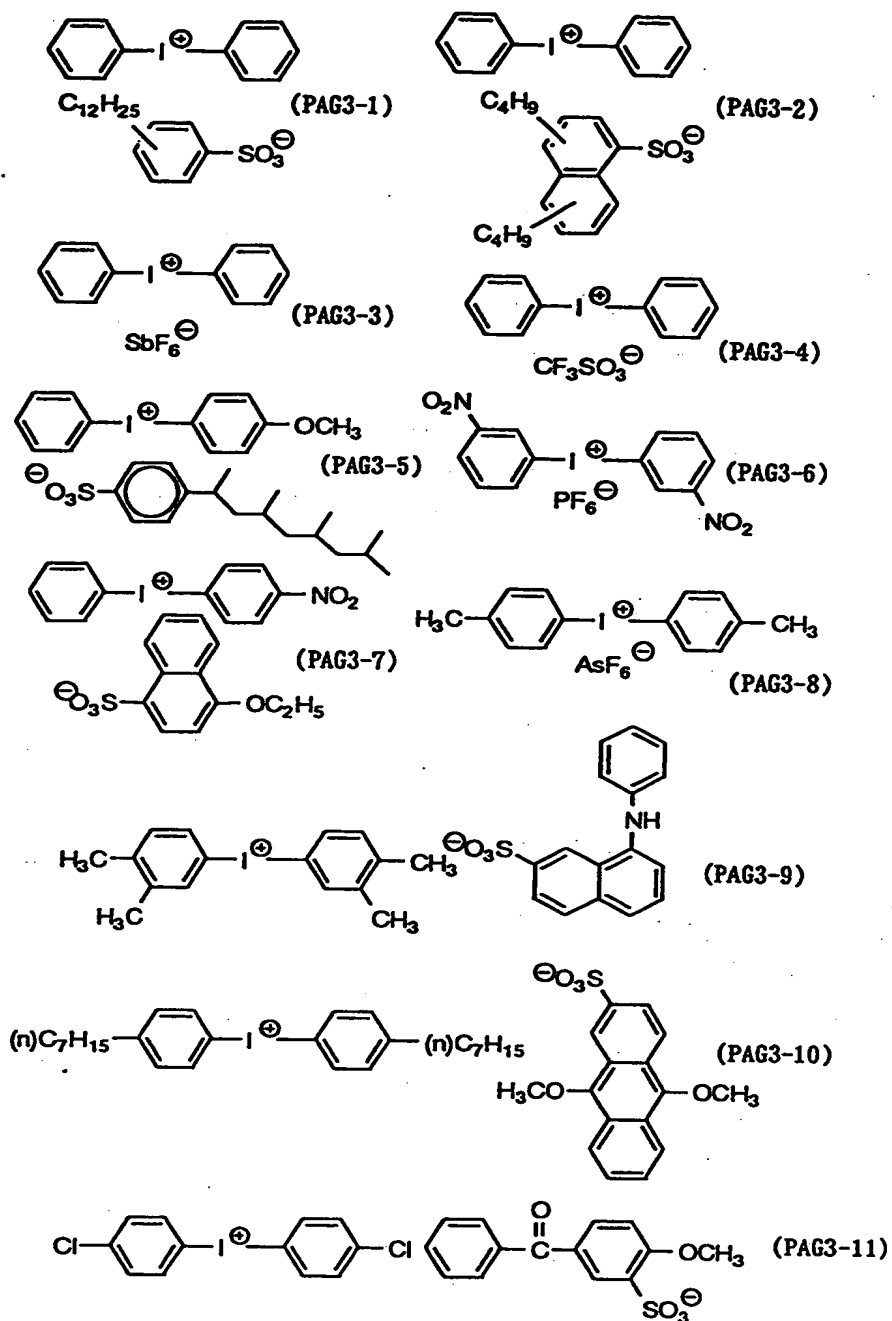
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0071】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

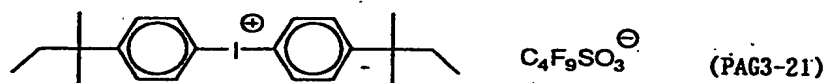
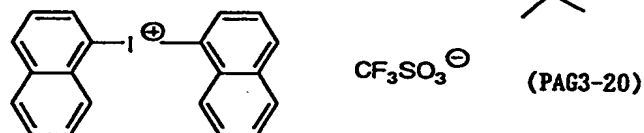
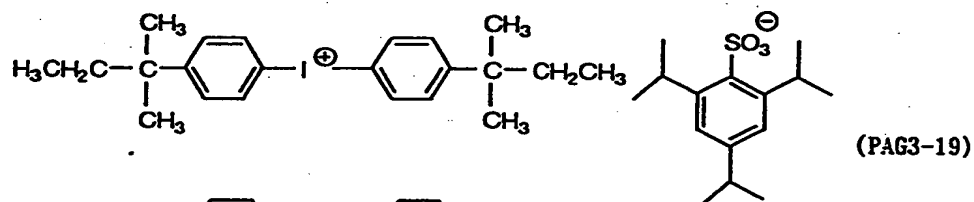
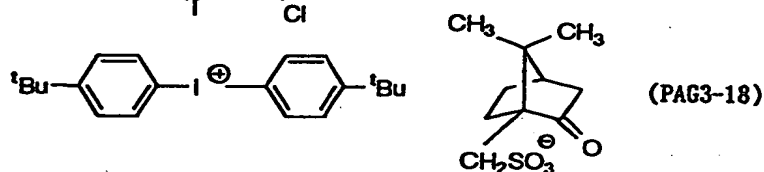
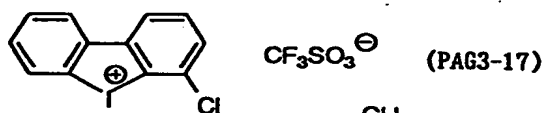
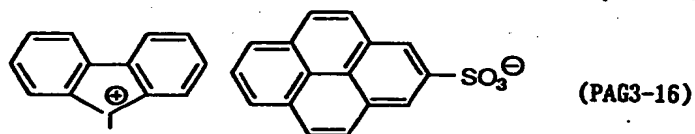
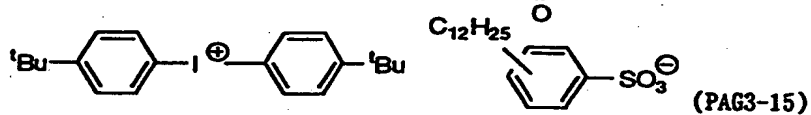
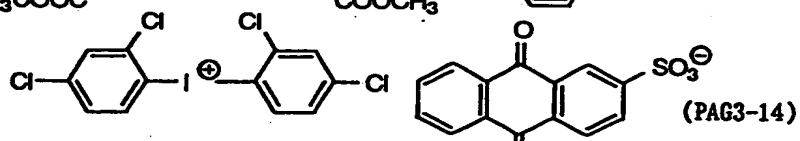
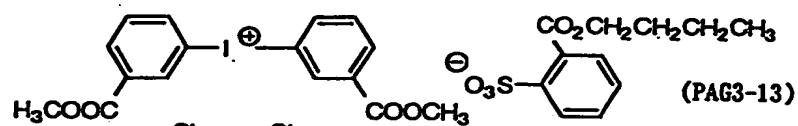
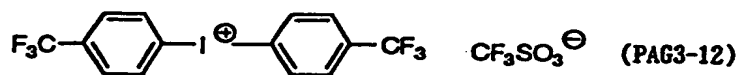
【0072】

【化 19】



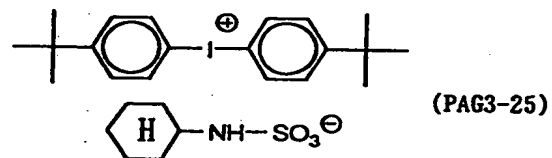
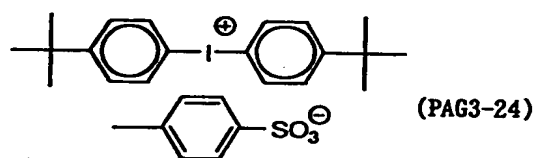
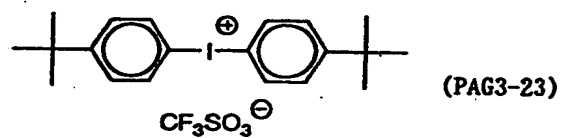
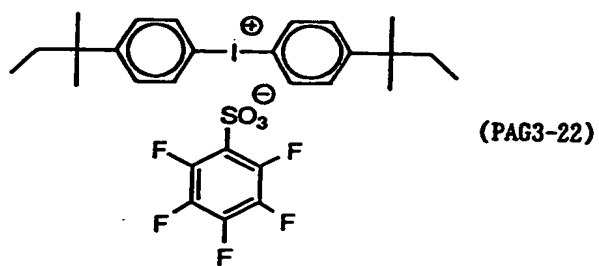
【0073】

【化 20】



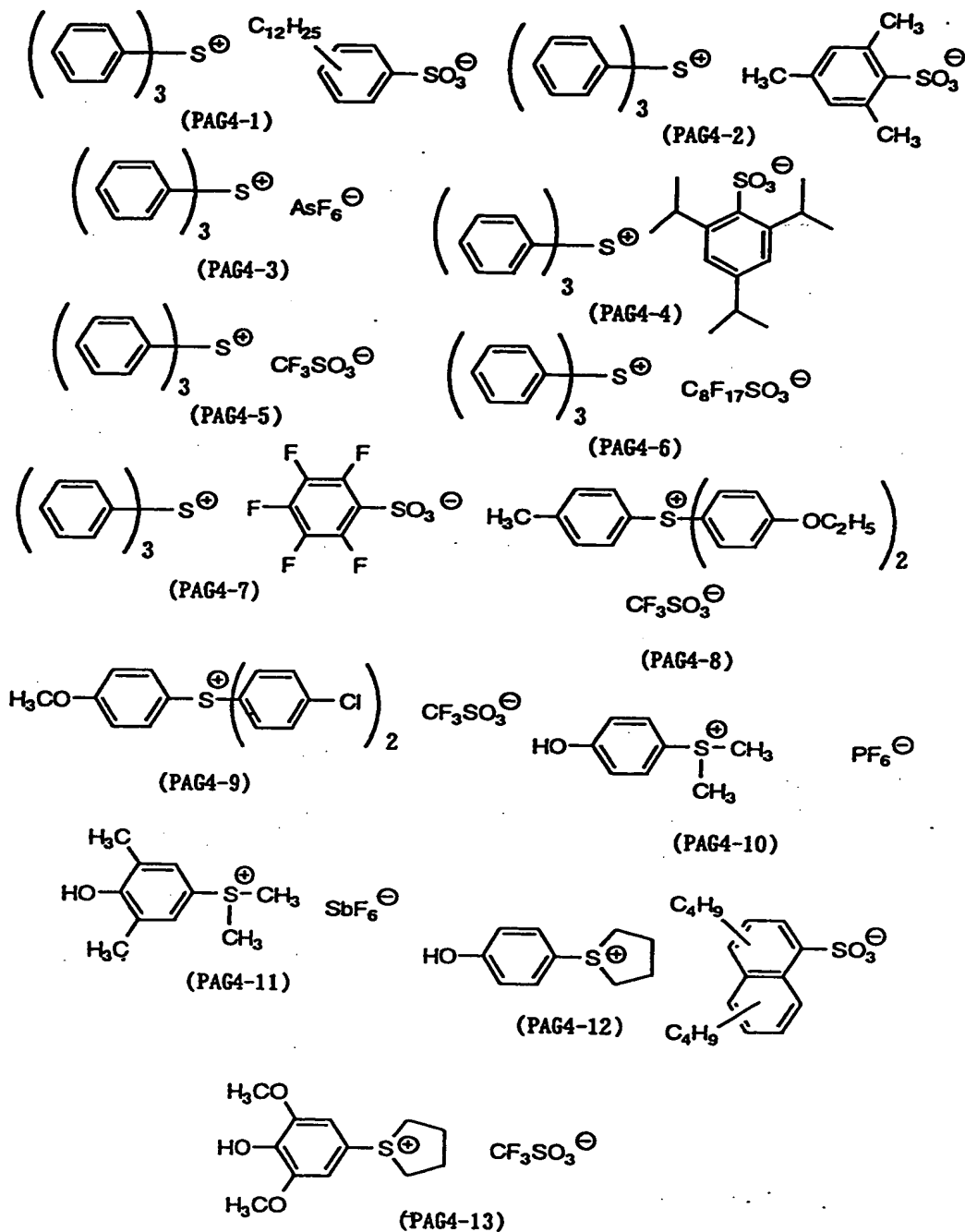
【0074】

【化 2 1】



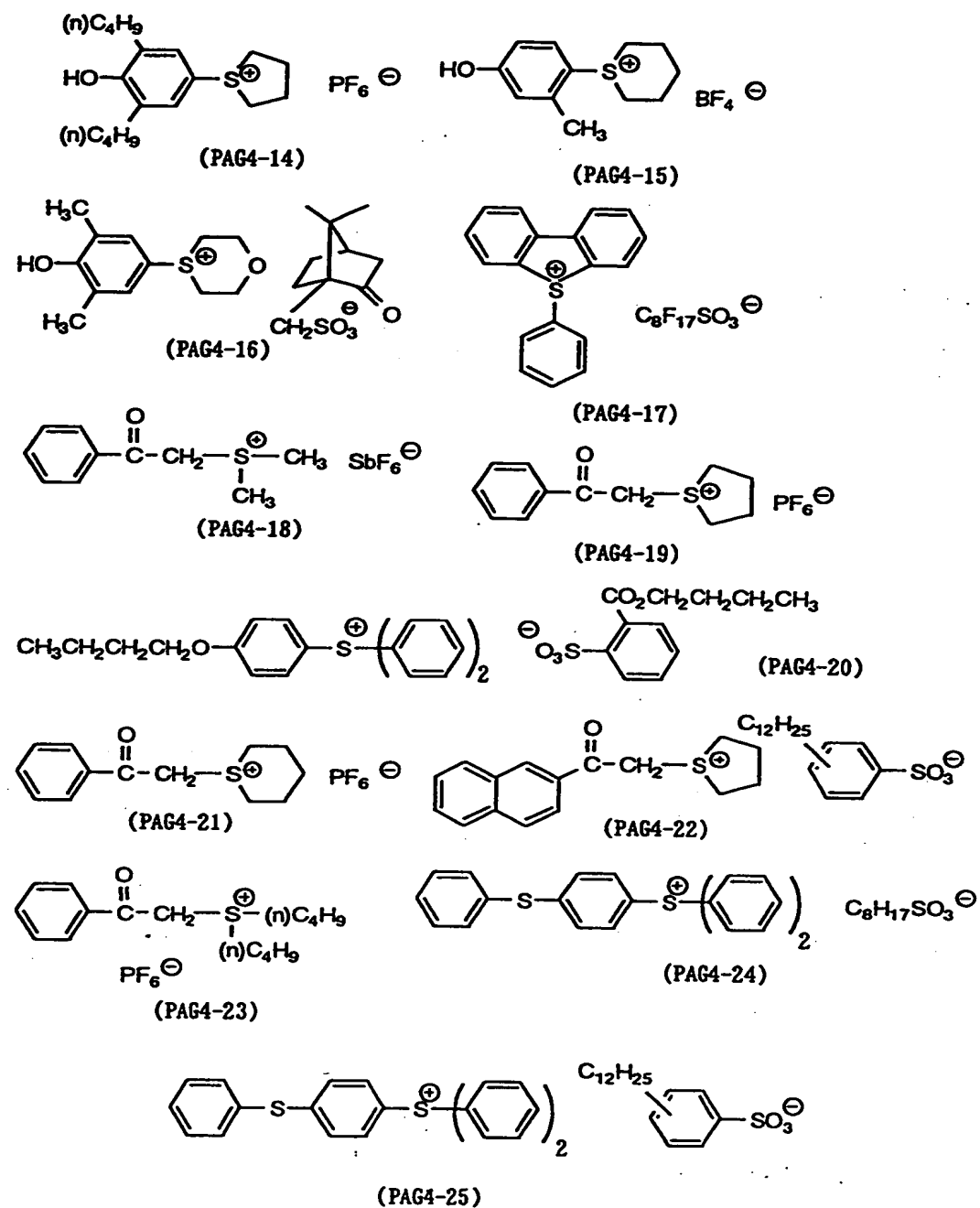
【0 0 7 5】

【化 2 2】



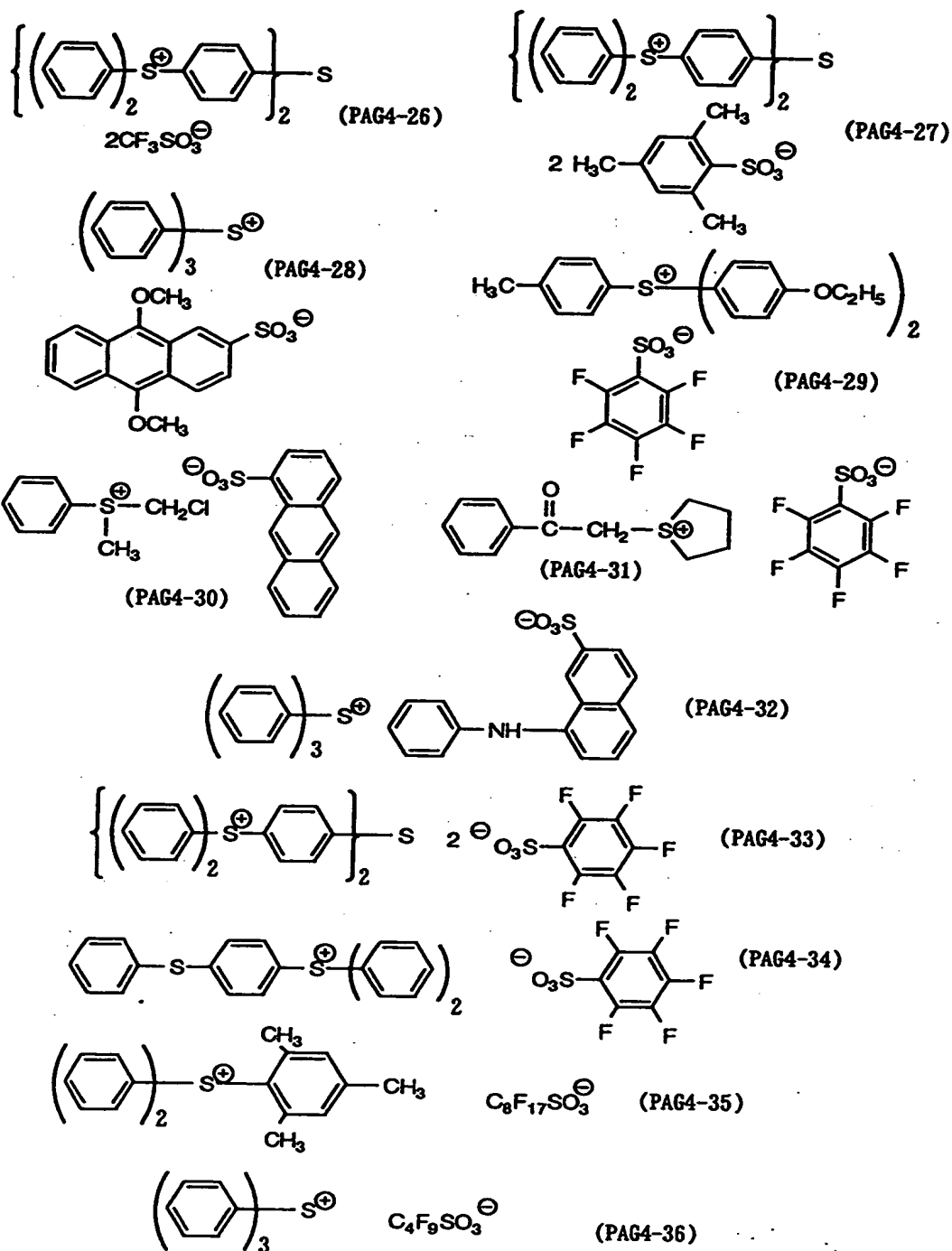
【0076】

【化 23】



【0077】

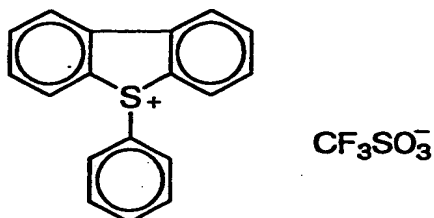
【化 24】



【0078】

【化 25】

PAG4-37



【0079】

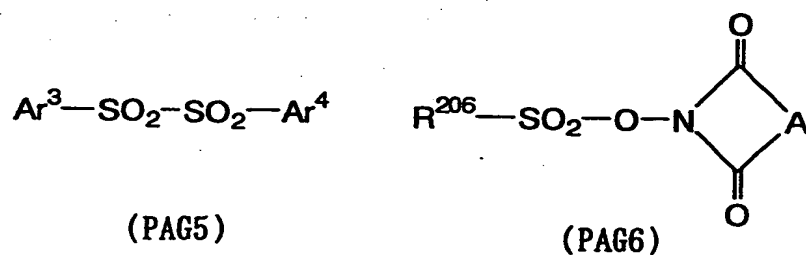
一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0080】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0081】

【化 26】



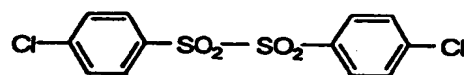
【0082】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

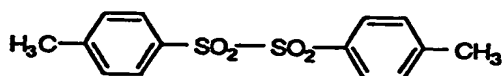
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0083】

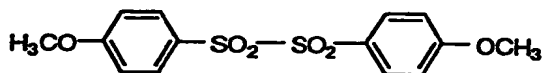
【化 27】



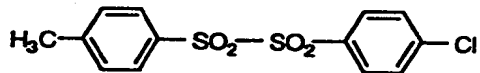
(PAG5-1)



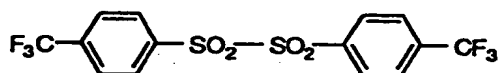
(PAG5-2)



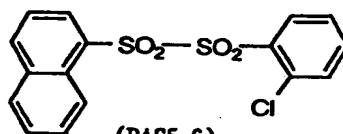
(PAG5-3)



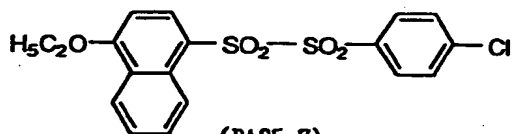
(PAG5-4)



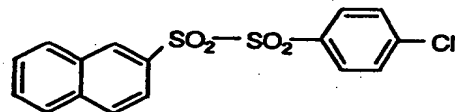
(PAG5-5)



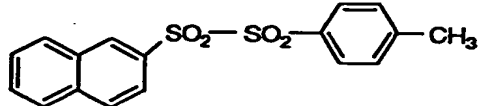
(PAG5-6)



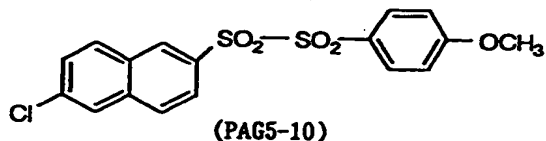
(PAG5-7)



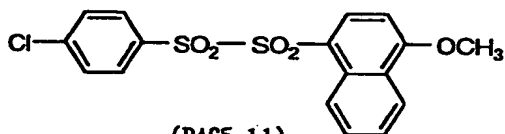
(PAG5-8)



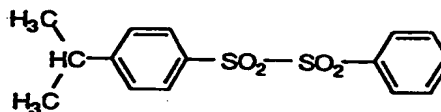
(PAG5-9)



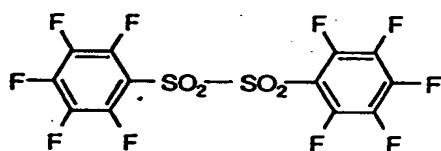
(PAG5-10)



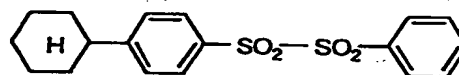
(PAG5-11)



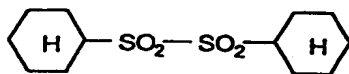
(PAG5-12)



(PAG5-13)



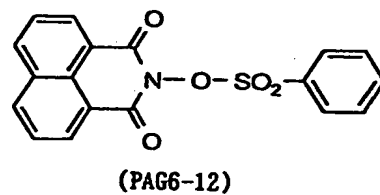
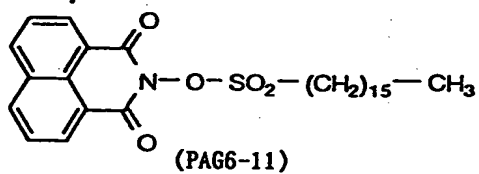
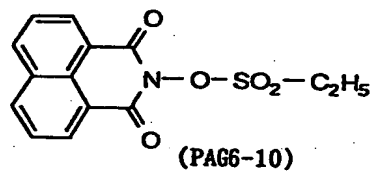
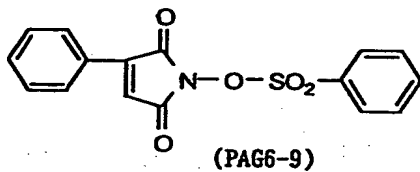
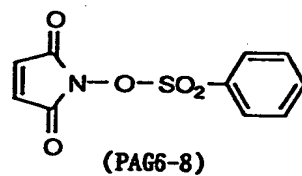
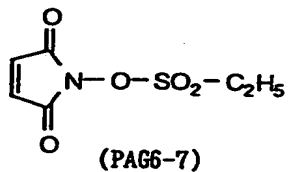
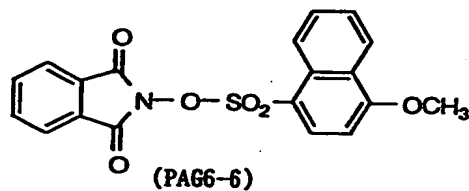
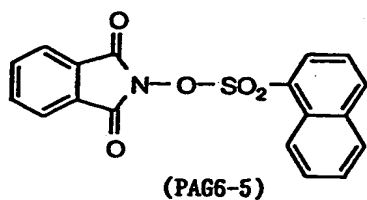
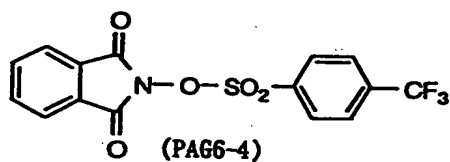
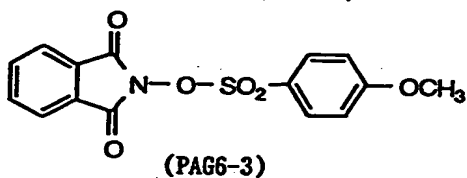
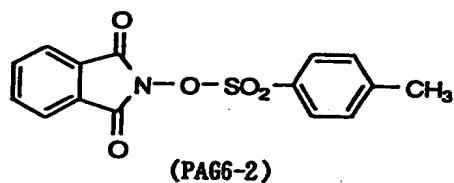
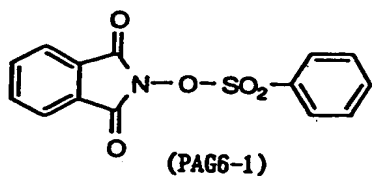
(PAG5-14)



(PAG5-15)

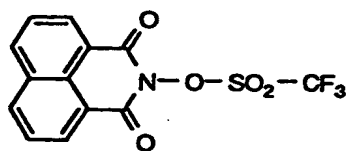
【0084】

【化 28】

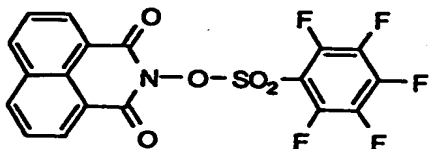


【0085】

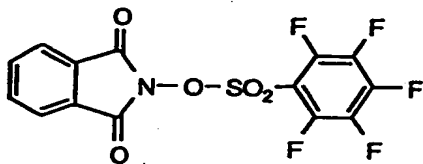
【化 29】



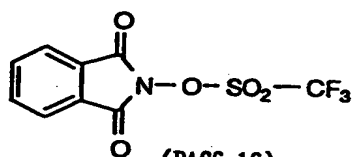
(PAG6-13)



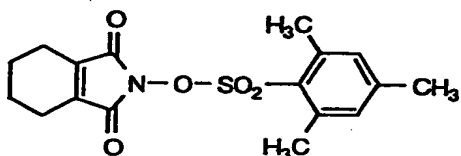
(PAG6-14)



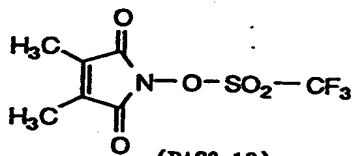
(PAG6-15)



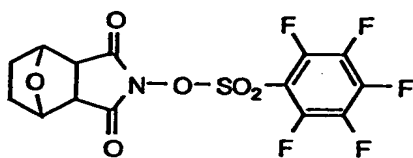
(PAG6-16)



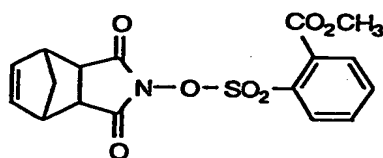
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



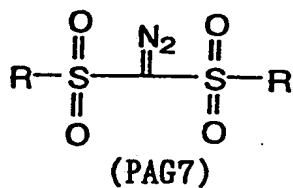
(PAG6-20)

【0086】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0087】

【化 30】



(PAG7)

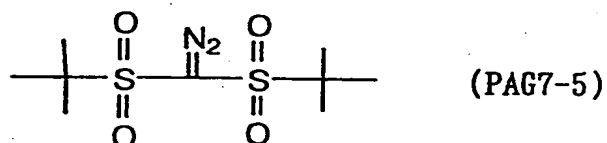
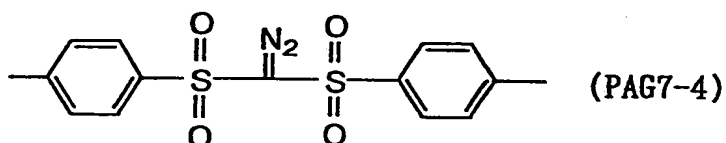
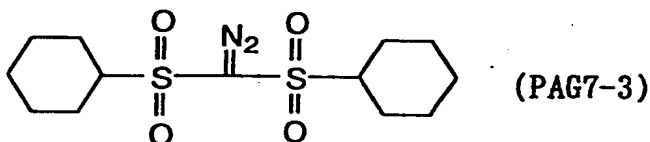
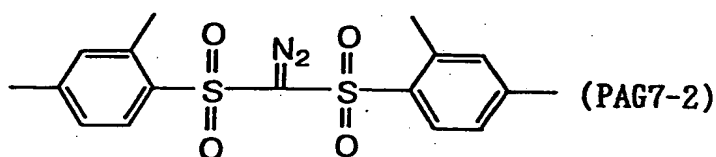
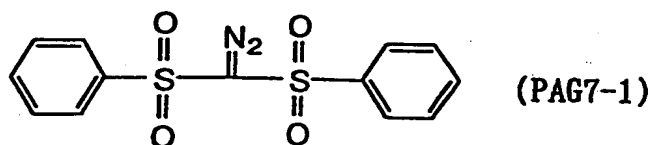
【0088】

ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0089】

【化31】



【0090】

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.1～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。

光酸発生剤の添加量が、0.1重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0091】

〔3〕（C）有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい (C) 有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

(C) 有機塩基性化合物を加えることにより、経時での感度変動が改良される。

【0092】

【化32】

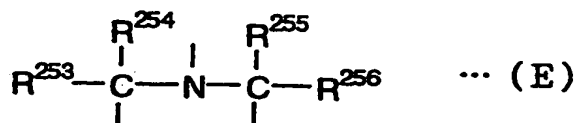


【0093】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアミノアルキル基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0094】

【化33】



【0095】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0096】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-

アミノエチル) モルホリン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報 [0005] に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0097】

特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

中でも、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバゲートが好ましい。

【0098】

これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。

一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0099】

〔 4 〕 (D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、疎密依存性が改良される。

【 0 1 0 0 】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができる、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【 0 1 0 1 】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオ

キシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0102】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0103】

上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール

モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0104】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

【0105】

本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2 μm が好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0106】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含むもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0107】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0108】

現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0109】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0110】

樹脂の合成

合成例（1）〔（A）成分である前記樹脂1の合成〕

ノルボルネン、対応するラクトンアクリレート、無水マレイン酸をモル比で40／20／40で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下70℃で加熱した。反応温度が安定した

ところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V-601 を 5 m o l % 加え反応を開始させた。8 時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで 3 倍に希釈した後、大量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂 1 を得た。

得られた樹脂 1 の G P C による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 1 0 2 0 0 (重量平均) であった。また、N M R スペクトルより樹脂 1 の組成は本発明のノルボルネン／アクリル酸エトキシメチルエステル／無水マレイン酸をモル比で 4 0 / 1 9 / 4 1 であった。

【0 1 1 1】

合成例 (2) ~ (1 2) [(A) 成分である前記樹脂 2 ~ 1 2 の合成]

合成例 (1) と同様な操作で、樹脂 2 ~ 1 2 を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量 (M w) を表 1 に示す。

【0 1 1 2】

【表 1】

樹脂	ノルボルネン類	ラクトン	酸無水物	第 4 成分	M w
2	41	17	42		10900
3	40	20	40		9500
4	40	8	41	11	9600
5	41	18	41		10300
6	42	6	42	10	10400
7	38	11	39	12	9800
8	42	6	42	10	9700
9	32	34	34		10100
10	42	6	42	10	10000
11	42	7	42	9	9300
12	42	12	42	4	8900

【0 1 1 3】

実施例 1 ~ 1 6 及び比較例 1 ~ 2

(ポジ型フォトレジスト組成物組成物の調製と評価)

上記合成例で合成した表 2 に示す樹脂をそれぞれ 1 0 g、表 2 に示す光酸発生剤、表 2 に示す有機塩基性化合物 (アミン) 0. 1 m g、必要により表 2 に示す界面活性剤 (0. 1 g) を配合し、それぞれ固形分 1 4 重量%の割合でプロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後、 $0.1\mu\text{m}$ のマイクロフィルターで濾過し、実施例1～16のポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

また、比較例1として、特開平10-130340号の実施例3-(A)記載のバインダーを樹脂R1として使用した以外は、上記実施例1～16と同様にポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

更に、比較例2として、特開平10-10739号の例7に記載の4元バインダーを樹脂R2として使用した以外は、上記実施例1～16と同様にポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0114】

アミンとして、

1:1, 5-ジアザビスクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)

2:ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートを表す。

【0115】

界面活性剤としては、

W1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコーン系)

W3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

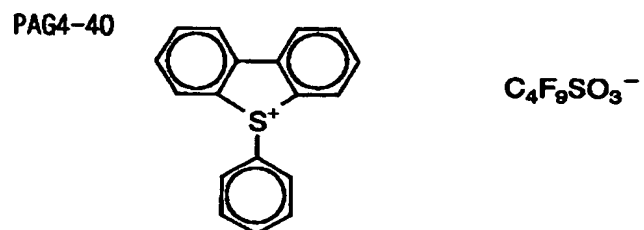
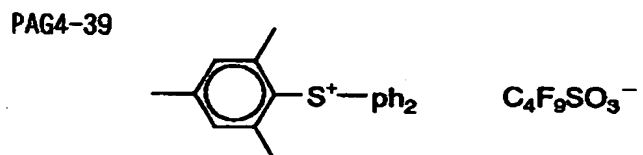
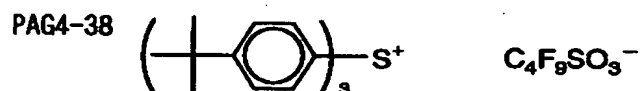
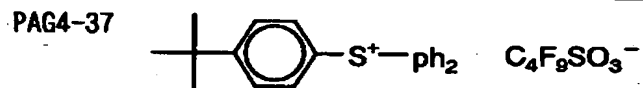
を表す。

【0116】

【表 2】

表2

実施例	樹脂	光酸発生剤	有機塩基性化合物	界面活性剤
1	1	PAG4-36=0.2g	1	1
2	2	PAG4-5/PAG7-1=0.18g/0.5g	2	2
3	3	PAG4-37=0.19g	1	3
4	4	PAG4-38=0.20g	2	3
5	5	PAG4-39/PAG7-5=0.17g/0.6g	1	5
6	6	PAG4-35/PAG4-5=0.1g/0.1g	2	5
7	7	PAG4-39=0.20g	1	5
8	8	PAG4-36/PAG7-3=0.2g/0.5g	2	5
9	9	PAG4-37/PAG7-3=0.18g/0.4g	1	5
10	10	PAG4-40=0.22g	2	1
11	11	PAG4-38/PAG7-5=0.19g/0.5g	2	1
12	12	PAG4-40/PAG7-5=0.24g/0.4g	1	2
13	1	PAG3-21=0.24g	1	3
14	2	PAG4-5=0.15g	1	4
15	6	PAG4-5/PAG6-19=0.1g/0.05g	1	なし
16	10	PAG4-6=0.2g	なし	5
比較例1	R1	PAG4-5=0.2g	なし	なし
比較例2	R2	PAG3-23=0.2g	なし	なし



【0117】

(評価試験)

得られたポジ型フォトリソ液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、140℃で90秒間乾燥、約0.4 μm のポジ型フォトリソ膜を作成し、それにArFエキシマレーザー（波長193 nm、NA=0.6のISI社製ArFステッパーで露光した）で露光した。露光後の加熱処理を150℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

これらについて、以下のように露光マージン、エッジラフネスについて評価した。これらの評価結果を表3に示す。

【0118】

〔露光マージン〕：0.14 μm の孤立ラインのマスク線幅を再現する露光量を±5%変動させたときの得られるパターンの線幅の変動率(%)を露光マージンの指標とした。この値が小さいほど好ましい。

【0119】

〔エッジラフネス〕：エッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して0.14 μm のラインアンドスペース（ライン/スペース=1/1.2）パターンのエッジラフネスで行い、測定モニター内でラインパターンエッジを複数の位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散(3 σ)をエッジラフネスの指標とし、この値が小さいほど好ましい。

【0120】

【表 3】

表3

実施例	露光マージン(%)	エッジラフネス(nm)
1	5	7
2	<5	6
3	5	7
4	7	8
5	6	8
6	5	7
7	5	7
8	<5	6
9	6	8
10	5	7
11	<5	6
12	<5	8
13	5	8
14	6	8
15	6	8
16	6	10
比較例1	25	18
比較例2	30	23

【0 1 2 1】

表 3 の結果から明らかなように、本発明のポジ型フォトリソ組成物は、波長 1 9 3 n m の露光に対して、露光マージン及びエッジラフネスが良好である。

【0 1 2 2】

【発明の効果】

本発明は、半導体デバイスの製造において、レジストパターンのエッジラフネスが改善されたポジ型フォトリソ組成物を提供することができる。

更に、露光マージン（特に孤立ラインの露光マージン）に対する改善効果がある、すなわち露光量を変化させたときの、孤立ラインの線幅変動が小さいポジ型フォトリソ組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造において、レジストパターンのエッジラフネスが改善され、更に露光マージン（特に孤立ラインの露光マージン）に対する改善効果がある、すなわち露光量を変化させたときの、孤立ラインの線幅変動が小さいポジ型フォトリソグロウ組成物を提供すること。

【解決手段】 （A）特定の有橋式脂環式構造を有する繰返し構造単位および特定のラクトン構造を有する繰返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトリソグロウ組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社